

(12) UK Patent Application (18) GB (11) 2 207 619 (13) A  
(43) Application published 8 Feb 1989

(21) Application No 8718420

(22) Date of filing 4 Aug 1987

(71) Applicant  
Unilever plc

(Incorporated in United Kingdom)

Unilever House, Blackfriars, London, EC4P 4BQ

(72) Inventors  
Alan Reginald Minihan  
Stephen Raymond Hayes

(74) Agent and/or Address for Service  
Brian C Roacoe  
Patent Division, Unilever plc, PO Box 66, London, EC4

(51) INT CL<sup>4</sup>  
B03D 1/02

(52) Domestic classification (Edition J):  
B2H 6A

(56) Documents cited  
WO 81/00527 US 4337149  
US Defensive Publication T980002

(58) Field of search  
B2H  
Selected US specifications from IPC sub-class  
B03D

(54) Ore purification

(57) Calcium phosphate containing materials, e.g. apatite can be separated from contaminant materials, e.g. calcite and silicates, by a selective froth flotation process:

This process uses a mixture of a class of amine oxides and a branched chain C16 to C20 fatty acid and provides a high usable concentration of the apatite with good separation from the gangue.

BEST AVAILABLE COPY

GB 2 207 619 A

2207619

- 1 -

R.3034

ORE PURIFICATIONField of the Invention:

5        This invention relates to a froth flotation process  
for ore purification. More particularly, the invention  
relates to a process for the separation of the phosphate  
mineral known as apatite from contaminants which are mined  
with it.

10

Background to the Invention:

15        Froth flotation has for many years been used to  
select from ground mineral ores desirable components and  
many chemicals have been employed for various purposes in  
the flotation processes hitherto used.

20        As is well known the principles of the process  
involve the preferential flotation of one component from  
the ground ore in the froth which rises to the top of the  
aqueous dispersion containing the selected chemicals,  
whilst other components of the ground ore pass through the

- 2 -

R.3034

system. Depending on the conditions, the desirable component can be floated out with the froth or, alternatively, passed out with the residual slurry for further separation at a later stage in the process.

5

The factors affecting these processes are highly complex and relate, obviously, to the type of ore under treatment, the chemicals used, the quality of the water used in the flotation process and many other factors such as the interaction of the flotation chemicals on each other and on the components of the ground ore to be treated.

10

Apatite is a group of calcium phosphate minerals which have the general formula  $\text{Ca}_5 \text{X}(\text{PO}_4)_3$  where X is a monovalent ion which may be F, Cl, OH or  $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ . It occurs as hexagonal crystals, granular masses and other forms and is a major constituent of phosphate rock. This latter source comprises an apatite in association with calcium carbonate and other minerals, for example those which are silicate based.

20

This invention is particularly concerned with the extraction of apatite from ores containing significant amounts of calcite and silicate minerals. A typical ore to which the present invention can most readily be applied will contain between 5% and 35% apatite of the order of 10% to 40% calcite and the remainder various silicate compositions. In view of the large amounts of minerals which are treated by flotation processes, the cost effectiveness of the flotation chemicals is of great significance and even relatively minor improvements in yield can be of great commercial importance. Hitherto, the tendency has been to use relatively cheap materials such as tall oil, kerosene fractions and vegetable oils.

35

- 3 -

R.3034

General description of the invention:

5 The invention provides a process for the selective  
froth flotation of calcium phosphate containing materials  
in an aqueous flotation bath in the presence of calcium  
carbonate which comprises performing the flotation in the  
presence of a mixture of i) an amine oxide of formula  
 $R_1R_2R_3N-O$  in which  $R_1$  is an alkyl radical containing 1 to  
3 carbon atoms,  $R_2$  is an alkyl radical containing 1 to 3  
10 carbon atoms, and  $R_3$  is an alkyl radical containing 6 to  
22 carbon atoms and ii) a branched chain  $C_{16}$  to  $C_{20}$  fatty  
acid. This process provides a high usable concentration  
of the desired apatite with good separation from the  
gangue.

15

Usually the flotation will be performed at a pH in  
the range from about 8 to about 12, preferably about 9 to  
about 10. The amine oxide and branched fatty acid will  
usually be present in the mixture in a weight ratio of  
20 from about 1:10 to about 1:1, preferably from about 1:3 to  
about 1:1. The process of the invention is of particular  
value wherein the electrolyte content of the feedstock  
water is above about 500 ppm.

25

The invention extends to the calcium phosphate  
containing materials obtained as a product of the process  
of the invention.

Literature:

30

The applicants are aware of US 4337149 (Sherex  
Chemical Co) which describes a froth flotation process  
using amine oxides as promoters in the separation of  
phosphate ore but this disclosure does not describe the  
35 use of amine oxides with branched fatty acids to obtain  
the benefit identified by the applicants. The Tennessee

- 4 -

R.3034

Valley Authority disclosed the use of mixtures of branched C16-C18 fatty acids to recover Florida phosphate ore in US Defensive Publication T980002.

5 Test Method

Microflotation Experiments: These used a microflotation cell based on Partridge and Smith and further modified by Harris (Mintek). Flotation experiments were carried out in electrolyte solutions with compositions designed to mimic those in use at the Foskor plant (Phalaborwa area) Eastern Transvaal. The hardness of these waters are well in excess of levels reached under normal conditions in equilibration with the minerals in distilled water.

Sample Preparation: 2g crushed, sieved (45-106  $\mu\text{m}$ ) pure mineral (Canadian fluorapatite, Iceland spar calcite or Phalaborwa diopside) was stirred vigorously in distilled water for five minutes. At the end of this period, the dispersion was allowed to settle. The supernatant liquid and any suspended fines ('slimes') was decanted off and the mineral washed into a 600 ml beaker with 250 mls distilled water and held under constant stirring. 4.8 mls of solution A and 4.8 mls of solution B were introduced, in order to duplicate the electrolyte composition of fresh river water in which mineral is conditioned with flotation chemicals at the Foskor plant.

30	(1)	Solution A	Solution B
		1 litre of distilled water containing	1 litre of distilled water containing
		10.29g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22.74g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
35		2.05 NaCl	4.20g $\text{NaHCO}_3$
		0.75g KCl	0.21g NaF

- 5 -

R.3034

Mineral Conditioning: The silicate slurry was adjusted to 9.5 (dil. NaOH) and x mls of 0.5% (w/w) sodium silicate solution was added to the slurry with continued stirring. The pH was then restored to 9.5 and the suspension left stirring for 15 minutes. After this, 2.0 mg of surfactant (as a  $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$  solution) was added under continuous stirring and the pH restored to 9.5 if necessary. A further 15 minutes of stirring was then allowed for conditioning of the mineral. 1.2 mls of solution C and 1.2 mls of solution D were added to 200 ml distilled water which was then added to the slurry, still under continuous stirring. A final pH adjustment to 9.5 was then carried out if necessary. This solution addition allows duplication of the electrolyte composition of a mixture of river water and recycled plant water ('reclaimed water') in which apatite flotation takes place at Foskor. The slurry was conditioned for a final 15 minutes.

20	(ii)	Solution C	Solution D
		1 litre distilled water containing	1 litre distilled water containing
		44.10g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	236.54g of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
25		11.07g NaCl	0.87g of $\text{NaHCO}_3$
			0.84g of NaF
			22.62g of $\text{K}_2\text{SO}_4$
			90.88g of $\text{Na}_2\text{SO}_4$

30 The liquid/mineral slurry was then transferred to the microflotation cell, washing with distilled water to ensure quantitative transfer of the mineral and to make up a total volume of 600 ml (the volume of the micro-flotation apparatus).

35

- 6 -

R.3034

Flotation of Mineral: Nitrogen gas was passed through the suspended mineral in the cell at the rate of 13 ml min<sup>-1</sup> for 5 minutes. At the end of this time, the gas flow was stopped and the mineral floated was collected, oven dried and weighed.

These test procedures were followed using tetradecyldimethylamine oxide obtainable from Akzo under the trade name Aromox DM14D-W as the amine oxide component and isostearic acid obtainable from Unichema under the trade name Prisorene 3508 as the branched fatty acid. The tall oil was of commercial standard the nonionic surfactant was Nonylphenyltetraethoxylate obtained from Union Carbide under the trade name Tergitol NP-4. The sodium silicate solution used had a weight ratio of Si<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O of 2:1 and was obtained from Crosfield Chemicals under the tradename Crystal 120A. Comparative experiments were performed using a mixture of the amine oxide: branched fatty acid in a weight ratio of 3:7 at a level of 2 mg in the test method. This combination was compared with mixtures of each component with standard flotation components as currently employed at Foskor. The results are given in Tables I, II and III. NM indicates no measurements was made.

25

The term 'selectivity' is a measure of the separation of the desired apatite and the calcite. It is the difference between the percentages of these components which are floated.

30

- 7 -

R.3034

Table I (tall oil and amine oxide)

Volume (mls)		% component floated			Selectivity
Silicate		Apatite	Calcite	Diopside	
5	Solution				
	0	35.3	30.2	1.9	5.1
	1	12.8	28.3	NM	(15.5)
	2	7.5	21.1	NM	(13.6)
10	3	4.4	17.6	NM	(13.2)
	5	4.2	7.9	1.4	(3.7)

15

20 Table II (iso-stearic acid and nonionic surfactant)

Volume (mls)		% component floated			Selectivity
Silicate		Apatite	Calcite	Diopside	
25	Solution				
	0	62.8	57.0	6.4	5.8
	1	57.0	43.9	NM	13.1
	2	27.5	38.8	NM	(1.3)
	3	17.8	36.4	NM	(18.6)
30	5	16.5	24.9	1.6	(8.4)

35



- 8 -

R.3034

Table III (iso-stearic acid and amine oxide)

Volume (mls) Silicate Solution	% component floated			Selectivity
	Apatite	Calcite	Diopside	
5				
0	50.5	29.8	0.8	20.7
1	46.1	19.5	NM	26.6
2	49.5	12.2	NM	37.3
10	3	32.6	13.8	NM
4	16.8	NM	NM	NM
5	8.2	14.0	0.5	(5.8)
8	NM	7.8	NM	NM

15

These results demonstrate the use of amine oxides and branched fatty acids together provide a high usable flotation of the desired apatite together with good separation from the gangue components.

20

- 9 -

R.3034

Claims

1. A process for the selective froth flotation of calcium phosphate containing materials in an aqueous  
5 flotation bath in the presence of calcium carbonate which comprises performing the flotation in the presence of a mixture of i) an amine oxide of formula  $R_1R_2R_3N=O$  in which  $R_1$  is an alkyl radical containing 1 to 3 carbon atoms,  $R_2$  is an alkyl radical containing 1 to 3 carbon atoms, and  $R_3$   
10 is an alkyl radical containing 6 to 22 carbon atoms and ii) a branched chain  $C_{16}$  to  $C_{20}$  fatty acid.
2. A process according to claim 1 wherein the flotation is performed at a pH in the range from about 8 to about  
15 12, preferably about 9 to about 10.
3. A process according to claim 1 or 2 when the amine oxide and branched fatty acid are present in the mixture in a weight ratio of from 1:10 to 1:1, preferably from 1:3  
20 to 1:1.
4. A process according to any preceding claim wherein the electrolyte content of the feedstock water is at least about 500 ppm.  
25
5. A process according to claim 1 substantially as herein described.
6. Calcium phosphate containing materials concentrated  
30 by the process of any preceding claim.

\* \* \* \* \*

ROCHERSTADT  
 Patent (Mol.)-No.  
 ATA TH-FLOTATION

b. Wite

30. Nov. 1982

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erstellt gemäß § 15 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-0461

(11)

154 960

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) B 03 D 1/00

lt. H.R. (3692) keine Gegenstände 23.8.93

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 03 D/ 225 714

(22) 04.12.80

(44) 05.05.82

- (71) siehe (72)  
 (72) KOEHLER, HELMUT, DIPL.-PHYS.; SCHMIDT, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.; PIETSCH, MANFRED, DIPL.-CHEM.;  
 KOEHLER, RUTH; DD;  
 REICHERT, TILO; DD;  
 (73) siehe (72)  
 (74) FRIEDRICH SEEMANN, VEB KOMBINAT KALI, 5400 SONDRERSHAUSEN, SCHACHT II

(54) FETTAMIN FÜR DIE FLOTATION VON KALISALZEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Kalidüngemitteln durch Flotation bei erhöhten  
Trubeltemperatur. Die Erfindung hat das Ziel, Ausbeuteverluste beim Flotationsprozeß zu minimieren, das Verfahren  
 ökonomisch zu optimieren sowie ein besser granuliertfähiges Endprodukt zu erzeugen. Das Ziel wird durch die  
 Verwendung von gesättigten primären Alkylaminen mit einem Verhältnis der Kettenlängenelemente  $C_{16} : C_{18} : C_{20} : C_{22} = 10 : 25 : 55 : 70 : 4 : 10 : 5 : 20$  und einen Mindestprimaergehalt von 92% erreicht. Die  
 Erfindung kann bei der Flotation natürlicher und synthetischer Salzmischungen zur Herstellung von Kalidüngemitteln  
 eingesetzt werden.

Rofemin RD

17

64

5

11

brun  $C_{16}$  10-25 Teile  
 $C_{18}$  55-70  
 $C_{20}$  4-10  
 $C_{22}$  5-20

Vorteile

Vorteile

15

65

5

10

R = Raps-/Rübölfetts.

f. Sch. Nr.

HCC

D. Sch.

f. Sch.

f. Sch.

f. Sch.

6 Seiten

-1- 225714

## a) Titel der Erfindung

Fettamin für die Flotation von Kalisalzen

## b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft den Einsatz eines speziellen Alkylamins bei der Flotation von Kalisalzen unter erhöhten Flotationstemperaturen.

## c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wegen zahlreicher Vorteile hat das Verfahren einer flotativen Aufbereitung von Kalisalzgemischen natürlicher oder technischer Herkunft zu Zwischenprodukten oder Kalidüngemitteln mittels Fettaminsammlern weite Verbreitung gefunden. Durch den Zusatz des Fettamins bzw. seiner Salze zur Flotationstrübe wird die Wertmineralkomponente hydrophobiert und damit befähigt, in angereicherter Form im Konzentrat ausgetragen und gewonnen zu werden. Naturgemäß haben die chemische Konstitution des Sammlers, seine Aufbereitung und die Bedingungen seiner Dosierung den größten Einfluß auf seine Adsorption und damit auf seine Wirkung. In der Regel werden primäre Fettamine auf der Basis von Tierkörperfetten ( Talgamine ) mit unterschiedlichen Gehalten an ungesättigten Aminen eingesetzt. Ein bekannter Vertreter ist beispielsweise das Rofamin T. In Mischungen mit diesen Aminen finden kurzkettige Alkylamine, wie sie z.B. im Kokosamin vorhanden sind, Verwendung.

-4.011.1980-1110782

- 2 -

225714

Auch die Anwendung von Aminen aus synthetischen Fettsäuren wurde vorgeschlagen.

Unter normalen technologischen Bedingungen entfalten die bisher angewandten Sammler ihre Wirksamkeit. Bei abweichenden technologischen Parametern, wie sie u.a. die erhöhten Trübetemperaturen im Sommerhalbjahr darstellen, oder bei der Verarbeitung von Salzen mit erhöhter Temperatur, wie es in der Regel bei Salzen aus größeren Teufenbereichen vorkommt, der Fall ist, treten Schwierigkeiten bei der Durchführung des Flotationsprozesses auf. Sie zeigen sich in einer Verminderung der Prozeßbeherrschung und einem Rückgang des Wertstoffausbringens. Es werden höhere Amindosen erforderlich, die trotz des größeren Kostenaufwandes die genannten technologischen Nachteile nicht beseitigen können. So ergeben sich durch die erforderlichen höheren Aminmengen weitere Probleme in den nachgeschalteten Verfahrensschritten. In der gewöhnlich zur Vergrößerung des Feinanteils nachgeordneten Granulierstufe sinken die Granulatausbeute und die Granulatfestigkeit wegen der hohen Aminbeladung des Gutes stark ab.

Zur Beseitigung der dargestellten Nachteile bei höheren Flotationstemperaturen wurde eine Reihe von Empfehlungen in der einschlägigen Literatur veröffentlicht. Neben einer energieaufwendigen Kühlung der Flotationstraglaugen bzw. Flotationstrüben betreffen diese Vorschläge reagentseitige Maßnahmen. Vorgeschlagen wurde die Verwendung von Amingenischen mit unterschiedlichen Gehalten z.T. von der Temperatur abhängigen Zusammensetzungen. Auch wurde die Verwendung von Aminen mit unterschiedlichen Gehalten an ungesättigten Fettaminen genannt. So soll der Einsatz von Amingenischen mit erhöhten Anteilen von Oleylamin und Oktadecenylamin (Jodzahlen um 20) in den Sommermonaten günstige Auswirkungen zeigen.

Die bisher veröffentlichten Vorschläge konnten die auftretenden Schwierigkeiten nicht beseitigen, so daß sie nicht zur praktischen Anwendung kamen.

d) Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, sowohl die aufgezeigten technologischen und ökonomischen Nachteile bei der Flotation von Kalisalzen bei höheren Temperaturen zu beseitigen, als auch ein besser zu granulierendes Kalisalzkonzentrat herzustellen. Dazu ist ein geeignetes Fettamin als Sammlerreagens zu entwickeln.

e) Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß durch den Einsatz hydrierter primärer Alkylamine mit einem Verhältnis der Kettenlängenanteile  $C_{16} : C_{18} : C_{20} : C_{22}$  wie 10... 25 : 55... 70 : 4... 10 : 5... 20 vorzugsweise 15 : 65 : 5 : 10 auf der Basis natürlicher oder synthetischer Ausgangssubstanzen das Problem gelöst wird. Der Primäranteil soll dabei den Wert von 92 % nicht unterschreiten. Durch den Einsatz dieses Fettamins, auch in Form seiner löslichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren als Lösung oder als Emulsion zur Kalisalzflotation, werden die sonst auftretenden technisch-ökonomischen Verluste vermieden.

Es gelingt, ein besser granulierfähiges Kalisalzkonzentrat herzustellen. Dieses Amin ist bei höheren Flotationstemperaturen mit Erfolg einzusetzen.

f) Ausführungsbeispiel

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Fettamins wird im folgenden Ausführungsbeispiel dargestellt.

Das Ausführungsbeispiel zeigt den Vergleich der Ergebnisse zweier Flotationsprozesse mit einem sylvinitischen Rohsalz als Aufgabegut, bei dem einmal als Sammlerreagens eine Probe des erfindungsgemäßen Fettamins mit der Bezeichnung Rofamin RD und dem Kettenlängenverhältnis

$C_{16} : C_{18} : C_{20} : C_{22} = 14 : 64 : 5 : 17$  und in einem

225714

zweiten Fall eine Probe des bisher ausschließlich eingesetzten Rofamins TD unter sonst gleichartigen Bedingungen eingesetzt wurde.

Die nachstehenden Flotationsresultate wurden erzielt :

Aminsorte	Amin- dosis	Konzentrat Qualität	Ausbringen (a b c)	Granulier- fähigkeit
	g/t	% $K_2O$	%	%
Rofamin RD	50	58,3	88,3	80
Rofamin TD	63	58,2	86,4	55

Das Beispiel zeigt deutlich die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Fettamins Rofamin RD. Durch Zusatz einer geringeren spezifischen Sammlermenge läßt sich mit verbesserten Verfahrenskennziffern ein gut granulierfähiges Kalidüngesalz erzeugen. Das wird auch durch einen erhöhten Austrag grobkörnigen Salzes im Konzentrat bewirkt.

- 5 - 225714

## Erfindungsanspruch

1. Fettamin für die Flotation von Kalisalzen speziell unter erhöhten Flotationstemperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß das aus natürlichen oder synthetischen Ausgangssubstanzen hergestellte nahezu gesättigte Alkylamin ein Verhältnis der Kettenlängenanteile  $C_{16} : C_{18} : C_{20} : C_{22}$  wie 10 ... 25 : 55 ... 70 : 4 ... 10 : 5 ... 20 vorzugsweise 15 : 65 : 5 : 10 aufweist und einen Anteil von mindestens 92 % Primäramin enthält.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**